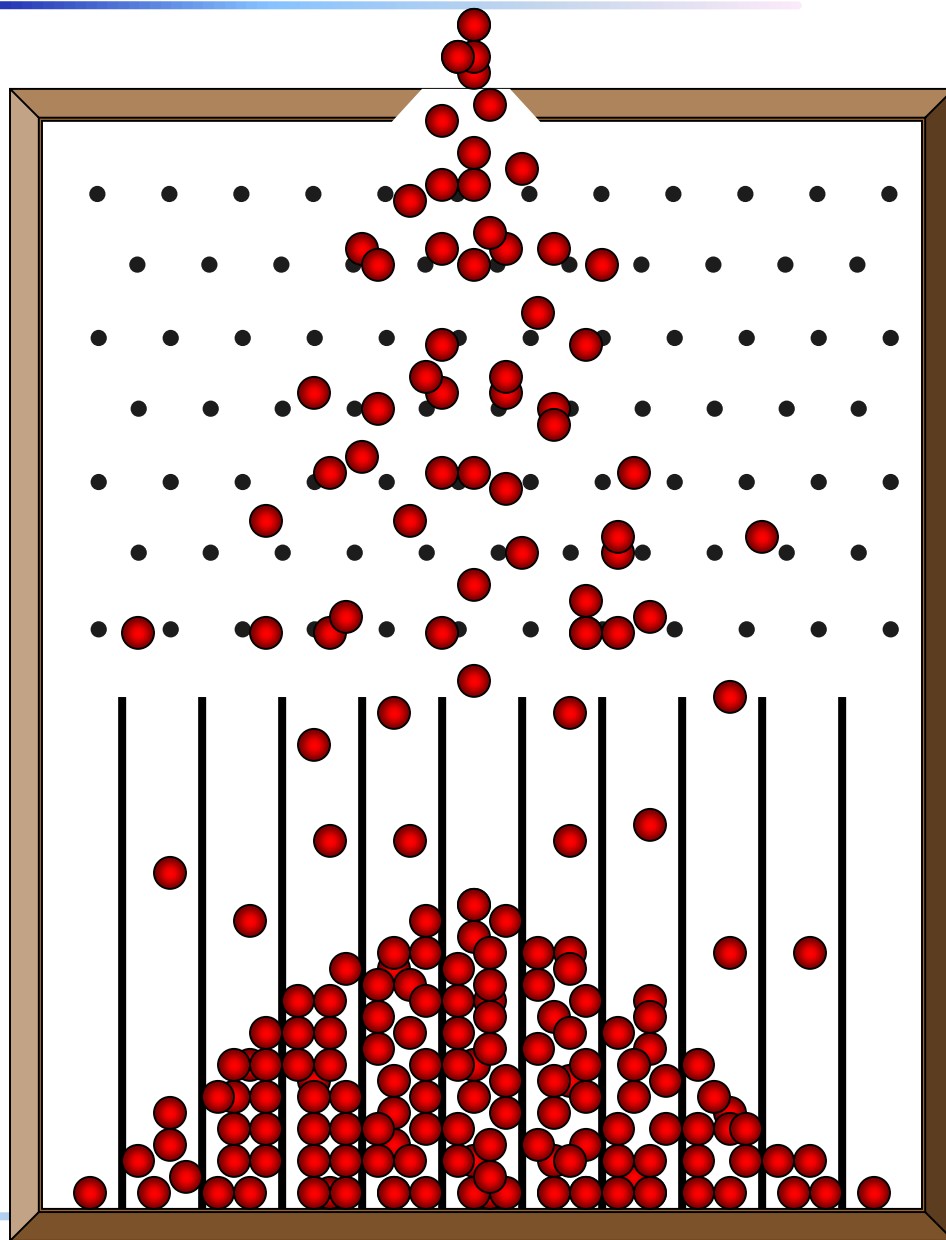




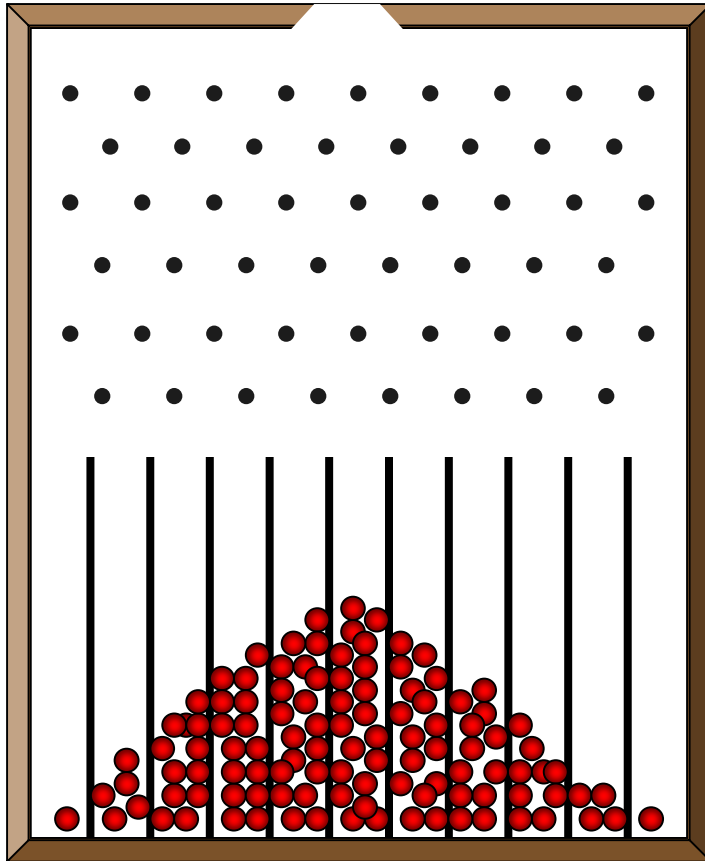
## 12-6 麦克斯韦气体分子速率分布律

小球在伽尔顿板中的分布规律.





## 12-6 麦克斯韦气体分子速率分布律



### 统计规律

当小球数  $N$  足够大时小球的分布具有统计规律.



## 12-6 麦克斯韦气体分子速率分布律

设  $N_i$  为第  $i$  格中的粒子数

粒子总数 
$$N = \sum_i N_i$$

$$\omega_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

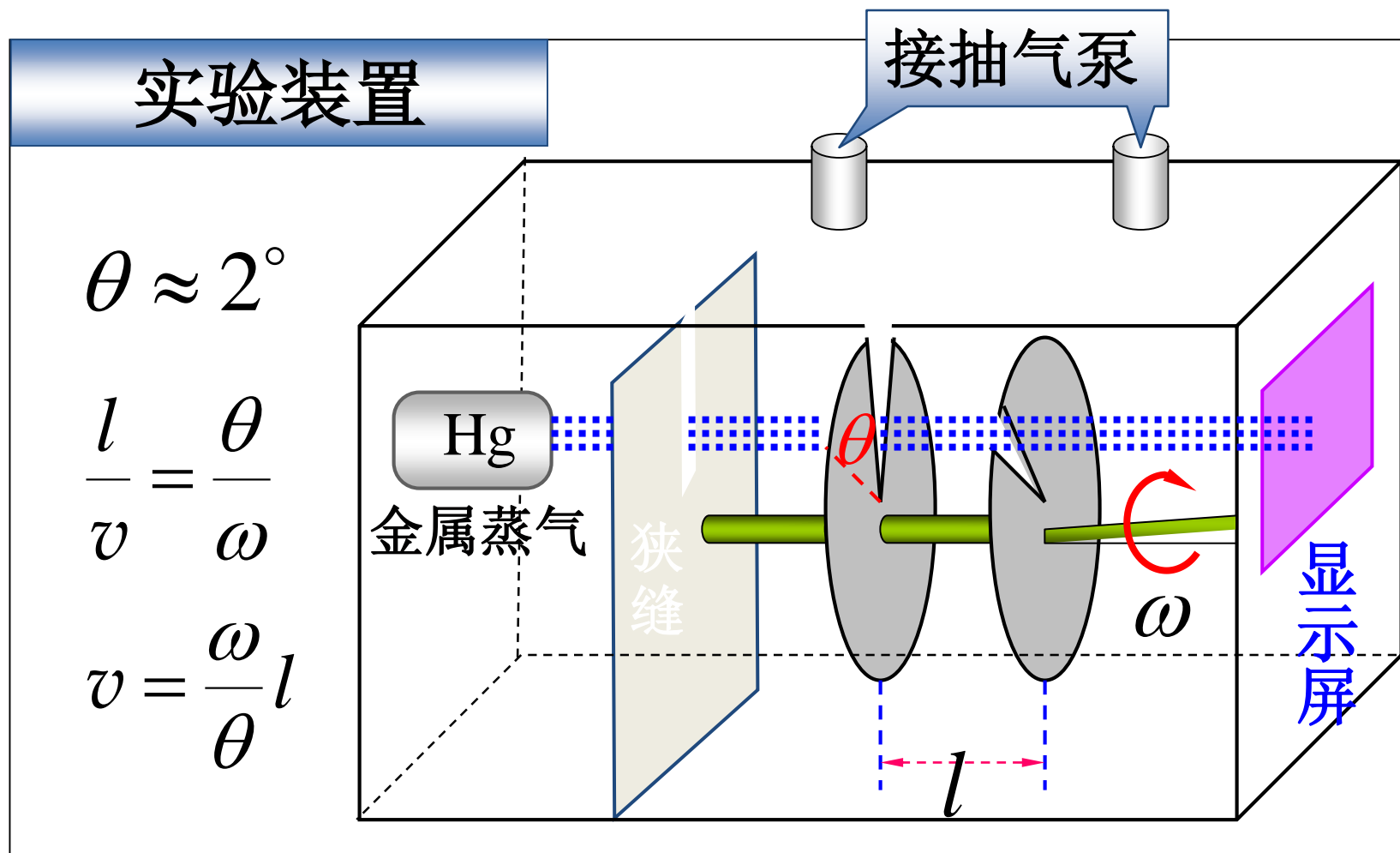
概率 粒子在第  $i$  格中出现的  
可能性大小

归一化条件

$$\sum_i \omega_i = \sum_i \frac{N_i}{N} = 1$$



## 一 测定气体分子速率分布的实验

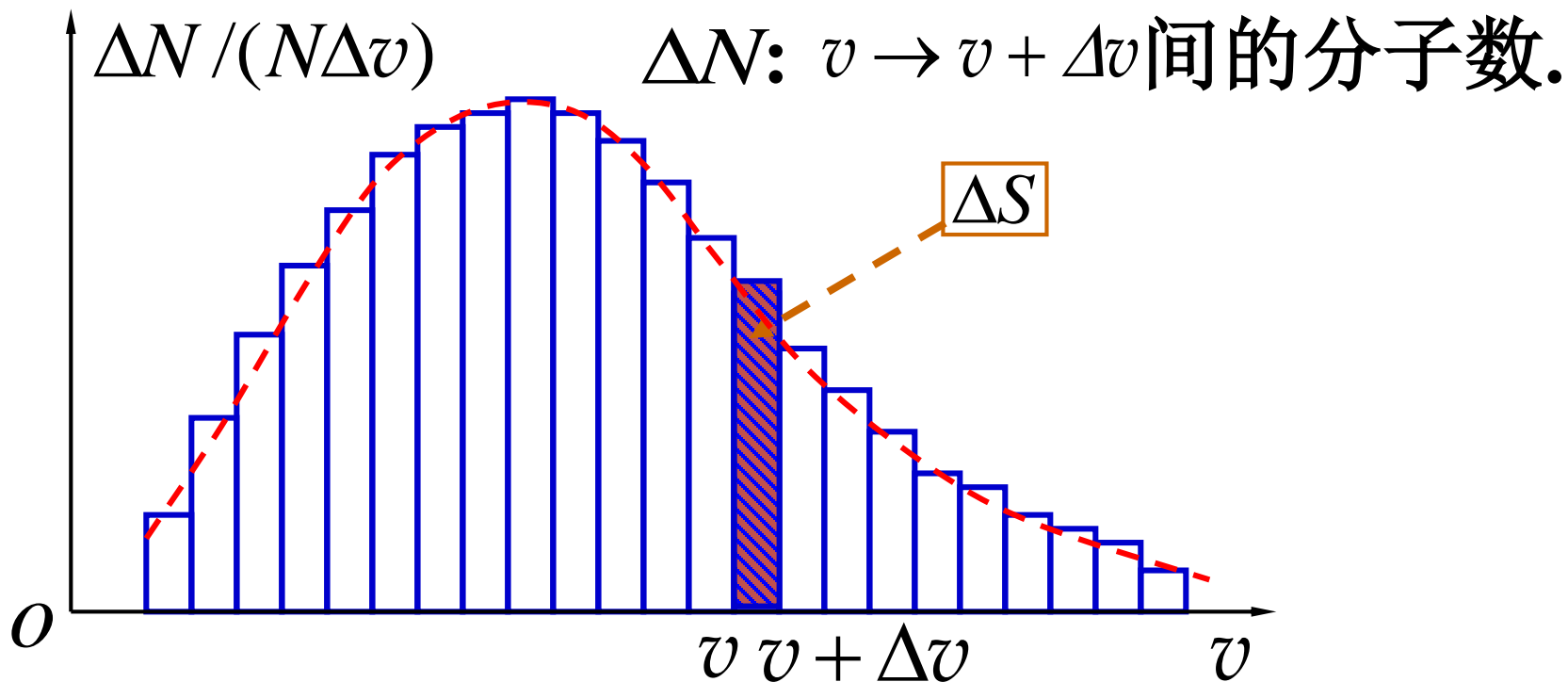




## 12-6 麦克斯韦气体分子速率分布律

### 分子速率分布图

$N$  : 分子总数



$$\Delta S = \frac{\Delta N}{N}$$

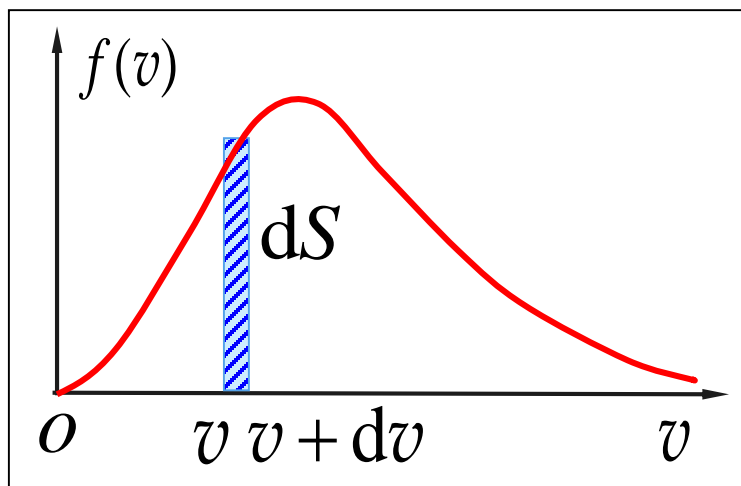
表示速率在  $v \rightarrow v + \Delta v$  区间的分子数占总数的百分比.



## 12-6 麦克斯韦气体分子速率分布律

### 分布函数

$$f(v) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{N \Delta v} = \frac{1}{N} \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta v} = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv}$$



$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = dS$$



### $f(v)$ 物理意义

表示在温度为  $T$  的平衡状态下，速率在  $v$  附近单位速率区间的分子数占总数的百分比。

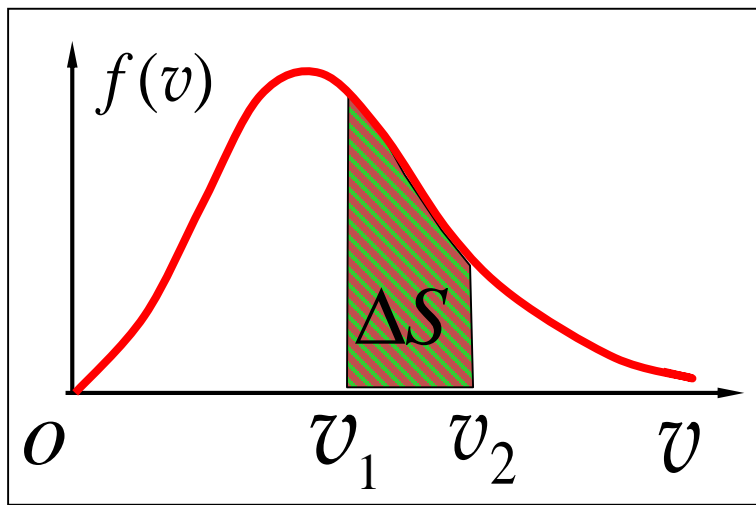
$f(v)dv$  的物理意义：

表示速率在  $v \rightarrow v + dv$  区间的分子数占总分子数的百分比。



## 12-6 麦克斯韦气体分子速率分布律

速率在  $v \rightarrow v + dv$  内分子数:  $dN = Nf(v)dv$



速率位于  $v_1 \rightarrow v_2$  区间的分子数:

$$\Delta N = \int_{v_1}^{v_2} N f(v) dv$$

速率位于  $v_1 \rightarrow v_2$  区间的分子数占总数的百分比:

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

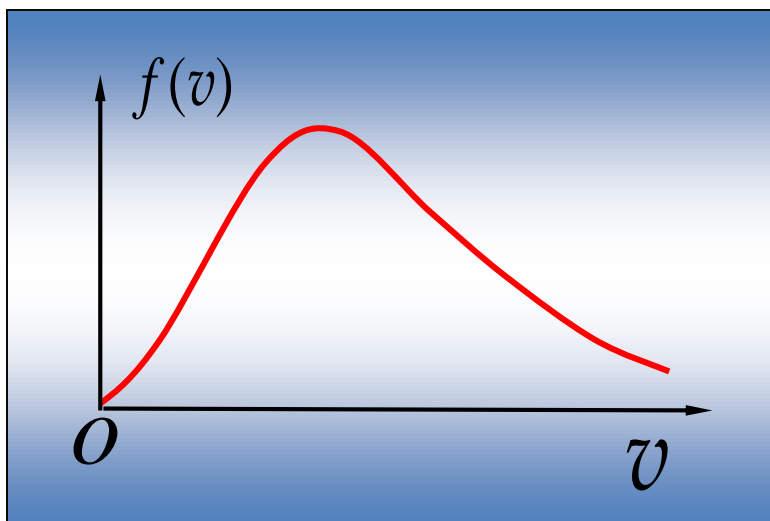




## 二 麦克斯韦气体分子速率分布定律

麦氏分布函数

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$



速率分布曲线图



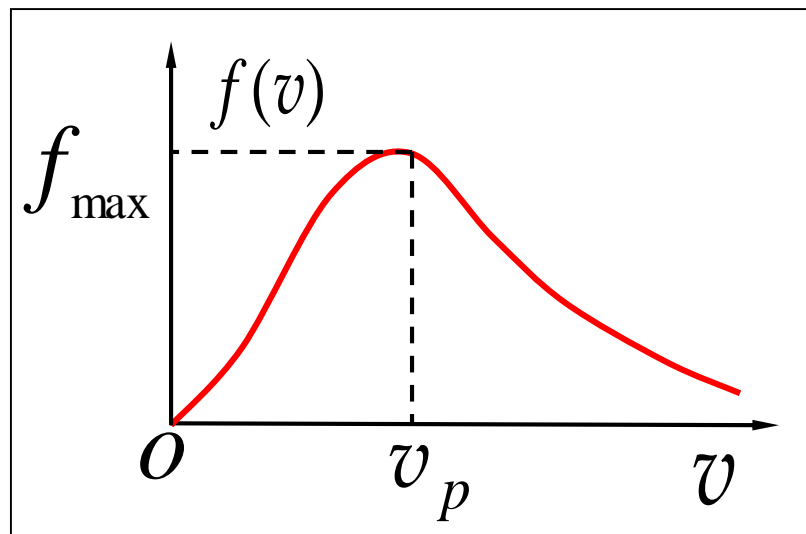
## 三 三种统计速率

### (1) 最概然速率 $v_p$

$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_p} = 0$$

根据分布函数求得

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{kT}{m}}$$





## 12-6 麦克斯韦气体分子速率分布律

$$\because M = mN_A, R = N_A k \qquad \therefore v_p \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

### 物理意义

气体在一定温度下分布在最概然速率  $v_p$  附近单位速率间隔内的相对分子数最多.



## 12-6 麦克斯韦气体分子速率分布律

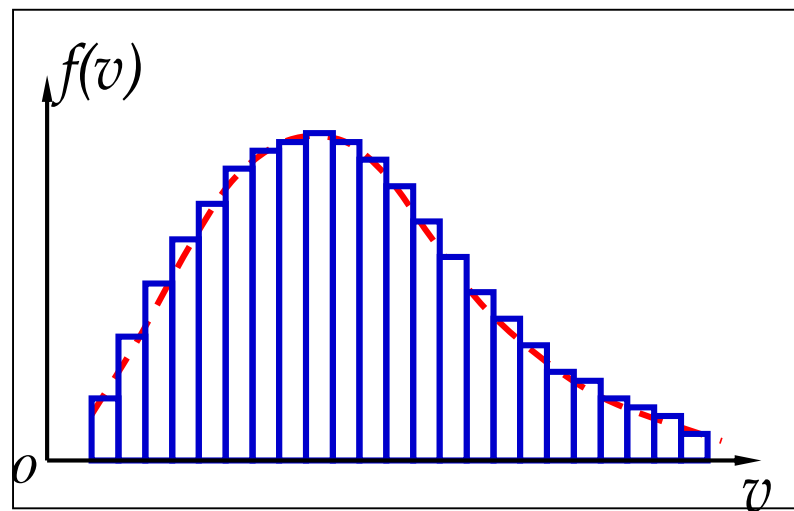
### (2) 平均速率 $\bar{v}$

$$\bar{v} = \frac{v_1 dN_1 + v_2 dN_2 + \cdots + v_i dN_i + \cdots + v_n dN_n}{N}$$

$$\bar{v} = \frac{\int_0^N v dN}{N} = \frac{\int_0^\infty v N f(v) dv}{N}$$

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$





### (3) 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$

$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^N v^2 dN}{N} = \frac{\int_0^\infty v^2 N f(v) dv}{N}$$

$$\overline{v^2} = 3kT / m$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$



## 12-6 麦克斯韦气体分子速率分布律

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

$$I(n) = \int_0^{+\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx = -\frac{\partial}{\partial \alpha} I(n-2) = \frac{\Gamma(\frac{n+1}{2})}{2\alpha^{\frac{n+1}{2}}}$$

$$I(0) = \int_0^{+\infty} e^{-\alpha x^2} x^0 dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad I(1) = \int_0^{+\infty} e^{-\alpha x^2} x dx = \frac{1}{2\alpha}$$

$$\Gamma(n) = (n-1)(n-2) \cdots 1 \square \Gamma(1) = (n-1)!$$

$$\Gamma(n + \frac{1}{2}) = (n - \frac{1}{2})(n - \frac{3}{2}) \cdots \frac{1}{2} \square \Gamma(\frac{1}{2}), \Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$$



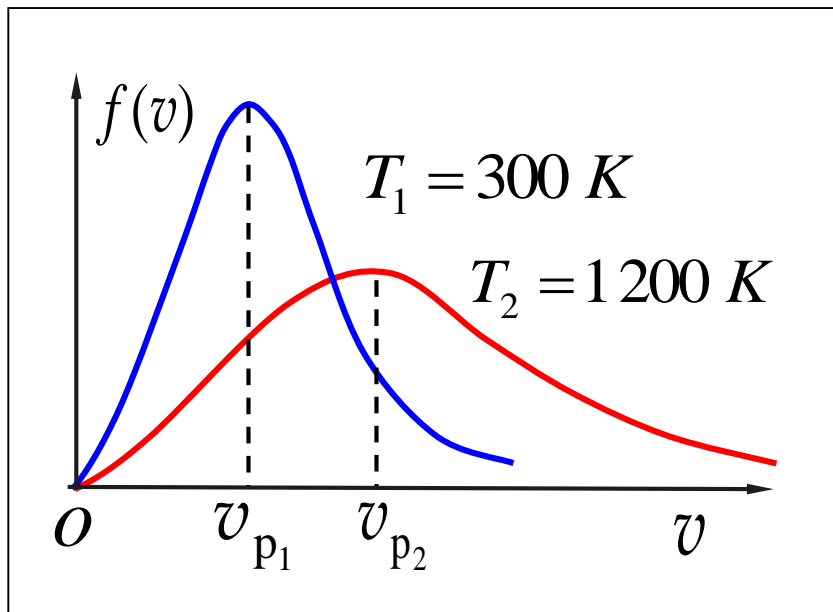
### 三种速率的比较

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ \bar{v} \approx 1.60 \sqrt{\frac{kT}{m}} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}} \\ v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \end{array} \right.$$

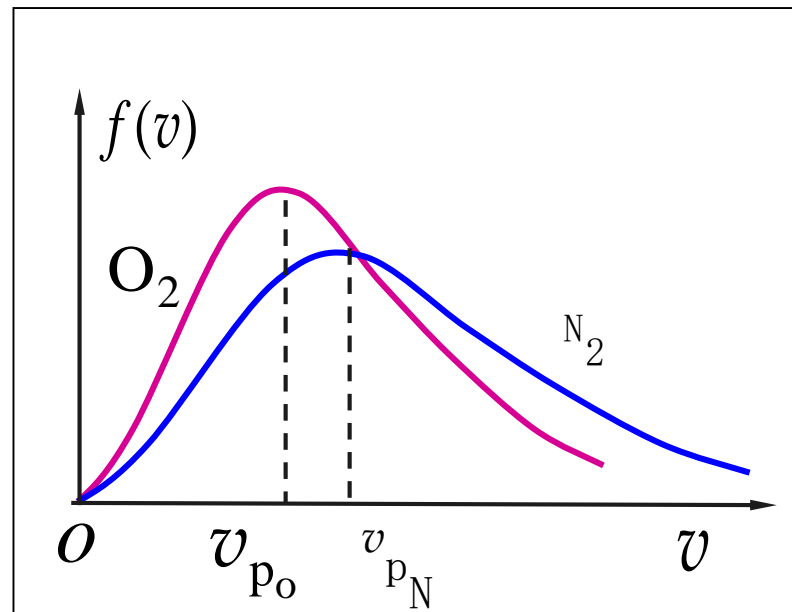
$$v_p < \bar{v} < \sqrt{\overline{v^2}}$$



## 12-6 麦克斯韦气体分子速率分布律



$\text{N}_2$  分子在不同温度下的速率分布



同一温度下不同气体的速率分布





## 讨论

**1** 已知分子数  $N$ ，分子质量  $m$ ，分布函数  $f(v)$ 。求 (1) 速率在  $v_p \sim \bar{v}$  间的分子数；(2) 速率在  $v_p \sim \infty$  间所有分子动能之和。

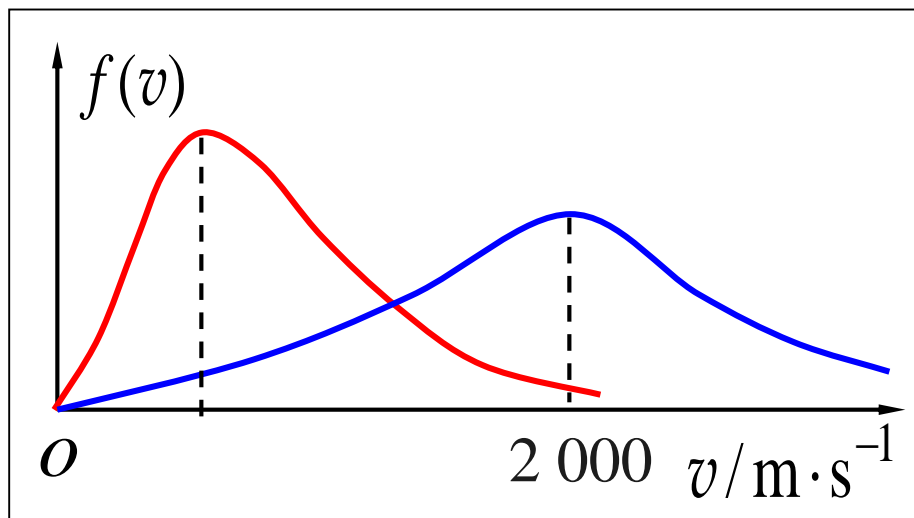
**解** (1) 
$$\int_{v_p}^{\bar{v}} Nf(v)dv$$

(2) 
$$\int_{v_p}^{\infty} \frac{1}{2}mv^2 Nf(v)dv$$



## 12-6 麦克斯韦气体分子速率分布律

**3** 如图示两条  $f(v) \sim v$  曲线分别表示氢气和氧气在同一温度下的麦克斯韦速率分布曲线，从图上数据求出两气体最概然速率。





## 12-6 麦克斯韦气体分子速率分布律

解  $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \because m(\text{H}_2) < m(\text{O}_2)$

$\therefore v_p(\text{H}_2) > v_p(\text{O}_2) \quad \therefore v_p(\text{H}_2) = 2\,000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

$$\frac{v_p(\text{H}_2)}{v_p(\text{O}_2)} = \sqrt{\frac{m(\text{O}_2)}{m(\text{H}_2)}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4$$

$$\therefore v_p(\text{O}_2) = 500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$



## 一 玻耳兹曼分布

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

$$F(\vec{v})d^3\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2/2}{kT}} dv_x dv_y dv_z$$

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{r})}{kT}} d^3\vec{p} d^3\vec{r}}{\iint e^{-\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{r})}{kT}} d^3\vec{p} d^3\vec{r}}$$



## 重力场中的分子气体

$$dN_{v_x, v_y, v_z, x, y, z} = n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2/2 + mgz}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

$$dN_{x, y, z} = n_0 \left( \iiint \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2/2}{kT}} dv_x dv_y dv_z \right) e^{-\frac{mgz}{kT}} dx dy dz$$

$$n = \frac{dN_{x, y, z}}{dV} = \frac{dN_{x, y, z}}{dx dy dz} = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

## 二 能量均分定理（玻尔兹曼假设）

气体处于平衡态时，分子任何一个自由度(能量的平方项)的平均能量都相等，均为  $\frac{1}{2}kT$ ，这就是能量按自由度均分定理。

◆ 分子的平均能量

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT$$



$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{r})}{kT}} d^3\vec{p} d^3\vec{r}}{\iint e^{-\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{r})}{kT}} d^3\vec{p} d^3\vec{r}}$$

$$\varepsilon(p, q) = Ap^2 + Bq^2$$

$$p, q \in (-\infty, +\infty), (-\infty, 0), (0, +\infty)$$

$$\langle Ap^2 \rangle = \frac{\iint Ap^2 e^{-\frac{Ap^2 + Bq^2}{kT}} dp dq}{\iint e^{-\frac{Ap^2 + Bq^2}{kT}} dp dq} = \frac{kT}{2}$$

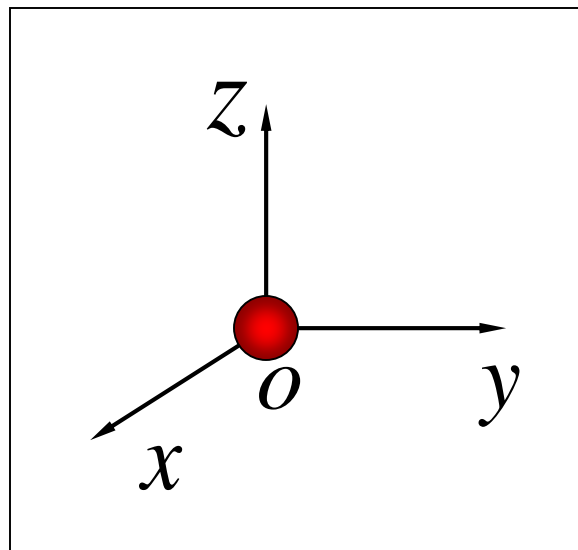


## 自由度

$$\bar{\varepsilon}_{\text{kt}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT$$



◆ 单原子分子平均能量

$$\bar{\varepsilon} = 3 \times \frac{1}{2} kT$$





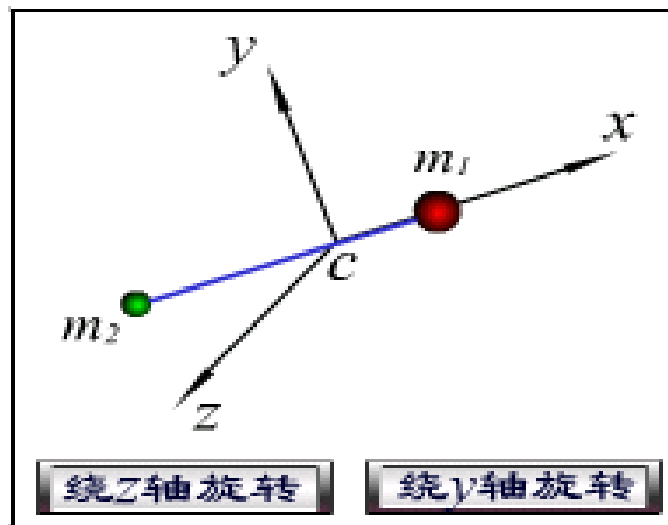
## ◆ 刚性双原子分子

分子平均平动动能

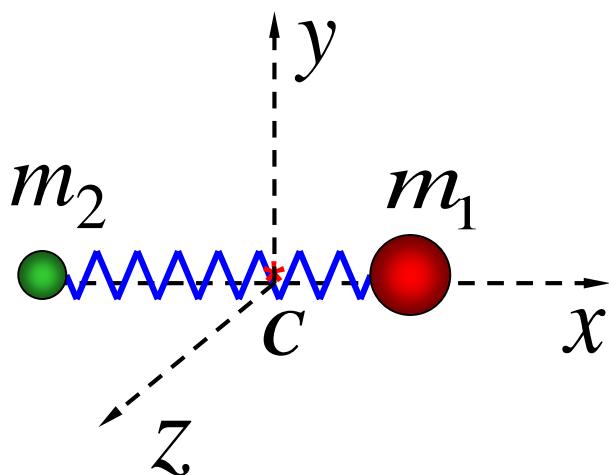
$$\bar{\varepsilon}_{\text{kt}} = \frac{1}{2} m \overline{v_{Cx}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cy}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cz}^2}$$

分子平均转动动能

$$\bar{\varepsilon}_{\text{kr}} = \frac{1}{2} J \overline{\omega_y^2} + \frac{1}{2} J \overline{\omega_z^2}$$



非刚性双原子分子



分子平均振动能量

$$\bar{\varepsilon}_v = \frac{1}{2} \mu \overline{v_r^2} + \frac{1}{2} k \bar{x}^2$$

非刚性分子平均能量

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{\text{kt}} + \bar{\varepsilon}_{\text{kr}} + \bar{\varepsilon}_v$$



◆ **自由度** 分子能量中独立的速度和坐标的二次方项**数目**叫做分子能量自由度的数目，简称自由度，用符号  $i$  表示。

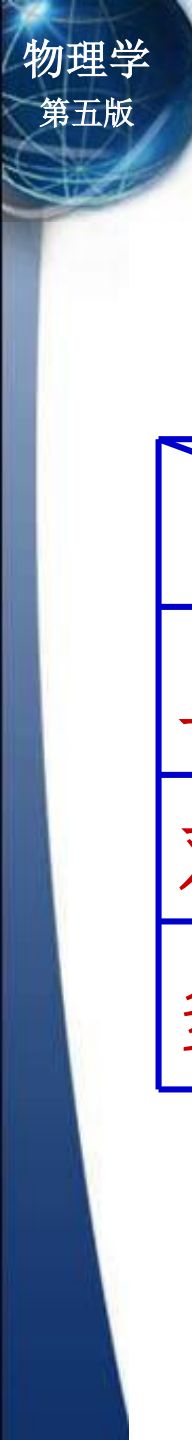
◆ 自由度数  $i = t + r + v$

平  
动

转  
动

振  
动





刚性分子能量自由度

<div>自由度</div> <div>分子</div>	$t$ 平动	$r$ 转动	$i$ 总
单原子分子	3	0	3
双原子分子	3	2	5
多原子分子	3	3	6



### 三 理想气体的内能

◆ 理想气体的内能：分子动能和分子内原子间的势能之和。

◆ 1 mol 理想气体的内能

$$E = N_A \bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} RT$$

◆ 理想气体的内能

$$E = \nu \frac{i}{2} RT$$

◆ 理想气体内能变化

$$dE = \nu \frac{i}{2} R dT$$

